

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



Europäisches Patentamt

(19)

European Patent Office

Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0083 434**

A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82111765.2

(51) Int. Cl.: C 08 G 69/00, C 08 G 81/02,  
C 08 L 77/00, C 08 L 53/00

(22) Anmeldetag: 18.12.82

(31) Priorität: 02.01.82 DE 3200020

(71) Anmelder: BAYER AG, Zentralbereich Patente, Marken  
und Lizenzen, D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk (DE)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 13.07.83  
Patentblatt 83/28

(72) Erfinder: Grigo, Ulrich, Dr., c/o Mobay Chemical  
Corporation, New Martinsville W. Va. 26155 (US)  
Erfinder: Köhler, Karl-Heinz, Dr., Buschstrasse 106,  
D-4150 Krefeld 1 (DE)  
Erfinder: Binsack, Rudolf, Dr., Bethelstrasse 4a,  
D-4150 Krefeld (DE)  
Erfinder: Morbitzer, Leo, Dr., Rungestrasse 50,  
D-5000 Köln 80 (DE)  
Erfinder: Merten, Josef, Dr., Kruensend 30,  
D-4052 Korschenbroich 1 (DE)  
Erfinder: Trabert, Ludwig, Dr., Bodelschwinghstrasse 14,  
D-4150 Krefeld (DE)  
Erfinder: Heitz, Walter, Prof. Dr., Am Schmidtborn 5,  
D-3575 Kirchhain (DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR GB IT LI NL

(54) Elastomere Blockcopolyamide.

(57) Blockcopolyamide aus 1–80 Gew.-% hydrierten tele-  
chenen Dienpolymerisaten mit  $M_n$  von 400–6000 und 99–20  
Gew.-% Polyamiden oder polyamidbildenden Komponen-  
ten.

EP 0 083 434 A1

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Str/bo/c

Elastomere Blockcopolyamide

Gegenstand der Erfindung sind elastomere Blockcopolymide aus hydrierten linearen Poly-1,3-dien-Blöcken und Polyamidblöcken.

Polyamide sind für die Herstellung von Fasern und Formkörpern wegen ihrer wertvollen technologischen Eigenheiten, wie z.B. Steifigkeit, Zähigkeit, Spannungsrißkorrosionsbeständigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit von Bedeutung.

Für bestimmte Anwendungen jedoch, speziell dort, wo hohe dynamische Belastbarkeit gefordert wird, reichen die elastischen Eigenschaften gemessen als reversible Dehnung und Wechselknickfestigkeit nicht immer aus.

Es ist bekannt, daß die Elastizität von Polyamiden durch Zugabe von geeigneten Weichmachern verbessert wird. Diese Produkte besitzen jedoch den Nachteil der Migration des Weichmachers und einer relativ geringen Kerbschlagzähigkeit. Das Migrationsproblem des externen Weichmachers läßt sich umgehen, indem man elastomere Weichsegmente in Polyamide einbaut, so daß Blockcopolymide mit

gewissen elastischen Eigenschaften entstehen. Ein geeignetes elastomeres Weichsegment ist z.B. dimere Fettsäure. Polyamide, die Dimer-Fettsäure-Einheiten cokondensiert enthalten, besitzen zwar verbesserte elastische Eigenschaften, bei hohen Dimer-Fettsäure-Anteilen jedoch werden die Copolyamide zum Teil klebrig, so daß Entformungsschwierigkeiten auftreten können. Diese Copolyamide werden daher vor allem als Schmelzkleber eingesetzt (vgl. z.B. DE-OS 24 45 167).

10 Gute elastische Eigenschaften besitzen Copolyamide, die als Weichsegment Polyetherblöcke, gegebenenfalls in Kombination mit dimerer Fettsäure, enthalten (DE-OS 30 06 961). Diese Produkte sind jedoch aufgrund ihrer Etherkomponenten alterungsempfindlich (s. Ang. Makromol. Chemie 58/59  
15 1977, 299 - 319).

Wie in zahlreichen Patenten beschrieben, lassen sich zwar durch Abmischen mit speziell modifizierten Polymeren wie gepropften Polyacrylaten oder gepropften Polybutadienen oder modifizierten Polyethylenen Polyamid-Formmassen mit 20 zum Teil ausgezeichneten Zähigkeits-Eigenschaften, jedoch relativ schlechten elastomeren Eigenschaften wie reversibler Dehnung und Wechselknickfestigkeit herstellen.

25 In überraschender Weise gelang es nun, durch Einbau praktisch gesättigter, ursprünglich polyolefinisch ungesättigter Weichsegmente Copolyamide herzustellen, die sich

durch eine sehr gute Elastizität, gemessen als reversible Dehnung und Wechselknickfestigkeit, hohe Kerbschlagzähigkeit und relativ hoher Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit auszeichnen.

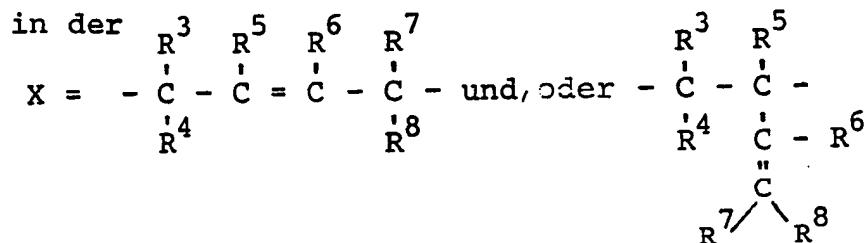
5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Blockcopolymide, hergestellt aus

I. 1 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 5 - 65 Gew.-% hydrierten, telechelen Dienpolymerisaten mit endständigen Carbonatestergruppen, -OH-Gruppen, -NH<sub>2</sub>-Gruppen oder Carbonsäureestergruppen und einem Molekulargewicht

10 M<sub>n</sub> von 400 - 6000, vorzugsweise 500 - 4000, und einem Hydrierungsgrad, bezogen auf den Dien-Anteil im Poly-1,3-dien, von mindestens 85 Mol-%, vorzugsweise mindestens 95, insbesondere 98 Mol-% und ganz besonders bevorzugt 100 Mol-%, und

15 II. 99 - 20 Gew.-%, vorzugsweise 95 - 35 Gew.-% Polyamid oder Polyamid-bildenden Komponenten und gegebenenfalls üblichen Hilfs- und Zuschlagstoffen.

Die erfindungsgemäß verwendeten hydrierten Polydiene werden durch katalytische Hydrierung von vorzugsweise linearen Verbindungen mit 2 endständigen reaktiven Gruppen der allgemeinen Formel



mit

$R^3$  bis  $R^8$  = gleich oder verschieden,  $C_1$  -  $C_4$ -Alkyl, H,  
Halogen (vorzugsweise Cl, Br, J);

n = 4 bis 110;

5 R = eine Einfachbindung oder eine Alkylidengruppe mit  
 $C_1$ - $C_3$ , wie z.B.  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  
 $\text{CH}_3$   
 $R^1$  =  $-\text{COOR}^2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$ ,  $-\text{OCOOR}^2$  mit  
 $R^2$  = ein Alkylrest mit 1 - 10 C-Atomen oder Cyclo-  
alkylrest mit 5 - 10 C-Atomen oder Wasser-  
10 stoff - außer bei  $-\text{O-CO-OR}^2$  - bedeuten.

Die für die Herstellung der hydrierten Polydiene ver-  
wendeten Polydiene lassen sich z.B. nach den in der  
DE-OS 2 900 880 und der DE-OS 2 908 298 beschriebenen  
Verfahren aus gegebenenfalls substituierten 1,3-Dienen,

15 wie z.B. Butadien, Isopren, Dimethylbutadien und Chloro-  
propen und Radikalinitiatoren, wie z.B. Dialkylperoxidicar-  
bonate oder Azodicarbonsäureester vorzugsweise in einer  
Massepolymerisation herstellen. Aus den dabei erhaltenen  
Polydienen mit endständigen Carbonatestergruppen können  
20 Polydiene mit endständigen Hydroxygruppen durch Hydroly-  
se oder aus Polydienen mit endständigen Carbonsäureester-  
gruppen durch Reduktion der Estergruppe hergestellt wer-  
den.

In den verwendeten Poly-1,3-dienen sind die Dieneinhei-  
25 ten über 1,2- und/oder 1,4-Positionen miteinander ver-  
knüpft. Bevorzugt werden Poly-1,3-diene eingesetzt, bei  
denen mindestens 50 Mol-%, vorzugsweise 70 Mol-%, der  
Monomereinheiten über 1,4-Bindungen miteinander verknüpft  
sind.

Die verwendeten Poly-1,3-diene haben ein Molekulargewicht (Zahlenmittel des Molekulargewichtes) Mn von etwa 400 - 6000, bevorzugt 500 bis 4000, gemessen nach bekannten Methoden wie der Dampfdruckosmose.

5 Bevorzugte Poly-1,3-diene bestehen aus Einheiten von Butadien, Isopren, Dimethylbutadien und/oder Chloropren und besonders bevorzugt aus Butadien und/oder Isopren.

10 Die Hydrierung der Poly-1,3-diene wird im allgemeinen unter Druck in Gegenwart von üblichen Hydrierungs-Katalysatoren durchgeführt.

15 Die Hydrierung der Poly-1,3-diene mit endständigen Carbonylgruppen, OH-Gruppen, Carbonsäureester oder Carbonsäuregruppen erfolgt z.B. in reinem Wasserstoff an einem Kontakt aus Palladium auf Aktiv-Kohle, wobei nur die Poly-1,3-dien-Kette hydriert wird.

20 Die Hydrierung der Poly-1,3-diene mit endständigen Nitrogruppen wird z.B. in einem Wasserstoff/Ammoniak-Gemisch an einem reduzierten Cobalt-Kontakt durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird sowohl die Poly-1,3-dien-Kette als auch die Nitro-Endgruppe hydriert, wobei aus der Nitro- eine Amino-methylen-Gruppe entsteht.

25 Die Mikrostruktur der Poly-1,3-diene hinsichtlich 1,4/1,2-Verknüpfung der Dien-Einheiten reproduziert sich in den hydrierten Produkten in Form von Tetramethylen-Einheiten bzw. Ethyl-substituierten Ethyleneinheiten.

Der Hydrierungsgrad sollte bezogen auf den Dien-Anteil im Poly-1,3-dien mindestens 85 Mol-%, vorzugsweise mindestens 95 Mol-% und besonders bevorzugt 100 Mol-%, betragen.

- 5 Die Polyamidkomponente kann aus Lactamen mit 4 - 12 C-Atomen im Ring oder entsprechenden  $\epsilon$ -Aminocarbonsäuren, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolactam, Undekanlactam, Dodekanlactam, 11-Aminoundekansäure, 12-Aminododekansäure, hergestellt werden.
- 10 Die Polyamidkomponente kann auch ein Kondensationsprodukt einer aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Dicarbonsäure mit bis zu 12 C-Atomen wie z.B. Bernstein-, Adipin-, Kork-, Azelain-, Sebacin-, Undekandi-, Dodekan-disäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Cyclohexandi-carbonsäure mit einem aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Diamin mit 2 bis 12 C-Atomen wie z.B. Hexamethylendiamin, n- und/oder p-Xylylendiamin; 2,2,4-Tri-methylhexamethylendiamin, Isophorondiamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan oder -propan sein.
- 15
- 20 Von diesen Polyamiden eignen sich besonders Polyamide aus Adipinsäure oder Azelainsäure und Hexamethylendi-amin oder Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan und/oder  $\epsilon$ -Caprolactam und/oder Laurinlactam.
- 25 Die erfindungsgemäßen Blockcopolymide können durch übliche Kondensation der Polyamid-bildenden Ausgangsver-

bindungen in Gegenwart der telechelen Polymeren gebildet werden.

Dabei hat sich eine stufenweise Umsetzung als besonders vorteilhaft erwiesen, wobei zunächst ein hydriertes Poly-  
5 1,3-dien mit endständigen Estergruppen bzw. mit endstän-  
digen Hydroxyl- oder Aminogruppen mit einem Überschuß an Diamin bzw. Dicarbonsäure unter Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 180 und 250°C umgesetzt wird. In einem weiteren Schritt erfolgt dann nach Zugabe weiterer  
10 Polyamid-bildender Monomerer die eigentliche Polykonden-  
sation bei Temperaturen zwischen 220°C und 310°C. Die Reaktion sollte insgesamt so geführt werden, daß eine möglichst hohe Endviskosität erreicht wird. Um Produkte mit relativ hohem Molekulargewicht zu erreichen, ist es  
15 weiterhin zweckmäßig, auf ein genaues äquimolares Ver-  
hältnis zwischen den jeweiligen miteinander reagieren-  
den Endgruppen zu achten.

Die Kondensation zum erfindungsgemäßen elastomeren Copolymeren kann auch so erfolgen, daß zunächst in einer Vorreaktion ein Polyamidblock mit Carboxyl-Endgruppen hergestellt wird, der in einem zweiten Schritt entweder mit einem hydrierten Polydien mit Amino- oder mit -OH-  
20 Endgruppen umgesetzt wird. Bei Einsatz des letztgenann-  
ten hydrierten Polydiens ist es zweckmäßig, die Block-  
polymerbildung unter Polyesterbedingungen durchzuführen,  
25 d.h. unter Vakuum und gegebenenfalls mit einem Kataly-  
sator wie z.B. Titantetraisopropylat. Polyamidblöcke mit Carboxyl-Endgruppen erhält man durch Polykondensa-

tion mit einem Überschuß an Dicarbonsäuren, wobei je nach Überschuß die Länge der makromolekularen Kette und demzufolge das mittlere Molekulargewicht zusätzlich variiert werden kann. Blockcopolymamide auf der Basis von  $\epsilon$ -Caprolactam lassen sich auch aktiviert anionisch polymerisieren.

Die erfindungsgemäßen Blockcopolymamide sollen vorzugsweise eine relative Viskosität von etwa 1,6 bis 4,5, vorzugsweise von 2,0 bis 3,5, gemessen in m-Kresol bei 10  $23^{\circ}\text{C}$  haben.

Die herausragende Eigenschaft der erfindungsgemäßen Blockcopolymamide ist im Vergleich zu analogen Copolyamiden mit Weichsegmenten aus Poly-tetrahydrofuran oder Dimerfettsäure die vorteilhafte Kombination von guter 15 Elastizität und Kerbschlagzähigkeit mit hoher Festigkeit und Wärmeformbeständigkeit.

Die gute Elastizität macht sich einerseits in einer hohen reversiblen Dehnung und andererseits in einer hohen Wechselknickfestigkeit bemerkbar. Die reversible Dehnung 20 wird aus einem entsprechend angelegten Zugversuch nach DIN 53 455 bestimmt. Hierbei wird der Prüfkörper bei entsprechender Belastung um einen bestimmten Betrag gedehnt. Nach Beendigung der Belastung wird die verbleibende Restdehnung gemessen. Die Differenz aus Dehnung 25 bei Belastung und nach Entlastung ist die reversible Dehnung. Dementsprechend folgt für die relative reversible Dehnung:

$$\text{relative reversible Dehnung} = \frac{\text{Dehnung bei Belastung} - \text{Dehnung nach Entlastung}}{\text{Dehnung bei Belastung}} \cdot 100$$

Je höher die reversible Dehnung ist, um so eher kann daher ein deformierter Körper seine ursprüngliche Form wieder einnehmen.

Die Wechselknickfestigkeit wird in Anlehnung an DIN  
5 53 359 bestimmt. Sie wird durch die Zahl der Hübe bis zum Bruch angegeben.

Die Kombination von ausgezeichneter Elastizität und Kerbschlagzähigkeit mit relativ hoher Festigkeit und Steifigkeit ermöglicht, die erfindungsgemäßen Blockcopolyamide  
10 insbesondere zur Herstellung von stoß- bzw. deformationsbelasteten Formteilen, wie z.B. Stoßfänger, Dämpfungselementen, zu verwenden.

Daneben weisen die erfindungsgemäßen Blockcopolyamide eine hervorragende Verarbeitungs- und Alterungsstabilität auf.  
15

Die erfindungsgemäßen Blockcopolyamide können in der üblichen Weise modifiziert werden. Sie können daher z.B. Verstärkungs- und Füllstoffe, insbesondere Glasfasern, Flammenschutzmittel, Stabilisatoren, Nucleier-, Gleit- und Formtrennmittel sowie Farbstoffe und Pigmente enthalten.  
20

Die Verstärkungs- und Füllstoffe, die zur Erhöhung der Steifigkeit und der Festigkeit dienen, werden in üblichen Mengen von 5 bis 70 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Tle. Additiv und Blockcopolyamid, verwendet. Als solche kommen beispielsweise in Frage:  
25

0083434

- 10 -

Glasfasern, Glaskugeln, Kaolin, Quarz, Glimmer, Woll-  
astonit, Talkum, Asbest, Titandioxid, Aluminiumoxid,  
Microvit, Kreide oder calciniertes Aluminiumsilikat.  
Bevorzugt sind Glasfasern.

Le A 21 317

Beispiele

## I) Herstellung der Poly-1,3-diene

a) Poly-1,3-diendicarbonsäuredimethylester und  
Poly-1,3-diendiisobutyronitril

5 Die Herstellung der Poly-1,3-diendicarbon-  
säuredimethylester wurde nach den in der  
DE-OS 29 00 880 und DE-OS 31 05 365 be-  
schriebenen Verfahren durchgeführt, wobei  
als Initiator für die Dien-Polymerisation  
10 ein Azo-bis-isobuttersäuremethylester ge-  
nommen wurde. Die Poly-1,3-dien-isobutyro-  
nitrile werden analog hergestellt, wobei als  
Initiator Azo-bis-isobuttersäurenitril ein-  
gesetzt wird.

15 b) Poly-1,3-diene mit Carbonatester- und OH-End-  
gruppen

Die Poly-1,3-diene mit Carbonatesterendgrup-  
pen werden analog Ia) hergestellt. Als Ini-  
tiatoren dienen Dialkylperoxidicarbonate.  
20 Die Carbonat-Endgruppen werden durch alkali-  
sche Verseifung in Hydroxylgruppen überführt.

## II) Hydrierung der Poly-1,3-diene

a) Poly-1,3-diene mit Carbonsäuremethylester-,  
Carbonatester- und OH-Endgruppen ("Ketten-  
25 hydrierung").

5

In einem Stahlautoklaven werden 1 Tl. Poly-  
1,3-dien, 4 Tle. Tetrahydrofuran (THF) bzw.  
Cyclohexan und 0,03 Tle. (5 %iges) Palladium  
auf Aktiv-Kohle unter Röhren gut vermischt  
und anschließend 2-3 Stunden bei einer Tempera-  
tur von 50°C und einem Wasserstoff-Druck von  
50 bar hydriert. Der Hydrier-Verlauf lässt sich  
über die Druckabnahme verfolgen.

10

b) Poly-1,3-diene mit Nitril-Endgruppen ("Ketten-  
und Endgruppen-Hydrierung")

15

In einem Stahlautoklaven werden 1 Tl. Poly-  
1,3-dien, und ggf. 3 Tle. Cyclohexan oder THF,  
0,2 Tle. alkalifreier reduzierter Cobalt-Kontakt,  
1 Tl. Ammoniak unter Röhren gut vermischt. An-  
schließend wird Wasserstoff aufgedrückt und bei  
Temperaturen von 125 - 150°C und einem Gesamt-  
druck von ca. 250 bar 12 bis 18 Stunden hydriert.  
Der Hydrierverlauf lässt sich über die Druckab-  
nahme verfolgen. Die Endgruppenhydrierung erfolgt  
schneller als die Kettenhydrierung.

20

### III) Aufarbeitung der hydrierten Poly-1,3-diene

25

Die nach IIa) und b) erhaltenen Lösungen von hy-  
drierten Poly-1,3-dienen in THF oder Cyclohexan  
werden heiß vom Katalysator abfiltriert. Der Kata-  
lysatorrückstand wird gut mit heißem Lösungsmittel  
ausgewaschen. Bei stark gefärbten Lösungen ist es  
empfehlenswert, ein zweites Mal in Gegenwart von

Kieselgel heiß zu filtrieren. Die erhaltene Lösung wird bei 70°C im Wasserstrahlvakuum eingeengt und anschließend 4 - 6 Stunden im Ölpumpenvakuum (< 3 mbar) von restlichem Lösungsmittel befreit.  
5 Man erhält eine weiße, hochviskose bis wachsartige Substanz (je nach Hydrierungsgrad). Der Hydrierungsgrad lässt sich NMR-spektroskopisch und durch Iod-Zahl-Bestimmungen ermitteln.

Herstellung der elastomeren Blockcopolyamide

10 In einem Reaktions-Gefäß mit Metall-Rührer und Destillations-Aufsatz werden die in Tabelle 1 jeweils aufgeführten Reaktionskomponenten unter den genannten Bedingungen kondensiert. Es entsteht im allgemeinen eine leicht trübe, hochviskose Schmelze.  
15 Die Schmelze wird abgekühlt, granuliert und im Falle von PA-6-Copolyamiden zur Entfernung des nicht umgesetzten Caprolactams 4 Stunden mit heißem Wasser extrahiert.

20 Vom Granulat wurden auf einer üblichen Spritzgußmaschine bei 260°C Normkleinstäbe, Flachstäbe und Zugstäbe verspritzt.

25 Geprüft wurde an den Normkleinstäben die Kerbschlagzähigkeit (nach DIN 53 453) und Biegefestigkeit (nach DIN 53 452), an den Flachstäben die Wechselknickfestigkeit (in Anlehnung an DIN 53 359) und

an den Zugstäben die relative reversible Dehnung  
(in Anlehnung an DIN 53 455).

Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Block-  
copolymide sind der Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 1: Einwaagen und Herstellbedingungen für d1 Beispiele 1 bis 14

| B 1-<br>sp 1<br>A 21 | Weichsegment<br>Typ      | Endgruppen      | g (Mol)    | Adipinsäure A/<br>Hexamethylen diamin H          |                        | Caprolactam<br>g (Mol) | Aminocapron-<br>säure<br>g (Mol)    |
|----------------------|--------------------------|-----------------|------------|--|------------------------|------------------------|-------------------------------------|
|                      |                          |                 |            | Adipinsäure A/<br>Hexamethylen diamin H<br>(Mol) | Caprolactam<br>g (Mol) |                        |                                     |
| 1 *)                 | poly-tetrahydrofuran OH  |                 | 100(0,1)   | 14,6(0,1)  | A                      | 364 (3,2)              | 41,7 (0,32)                         |
| 2 *)                 | Empol 1010(R) 2) COOH    |                 | 100(0,17)  | 20,2(0,17)                                       | H                      | 364 (3,2)              | 41,7 (0,32)                         |
| 3 *)                 | "                        |                 | 200(0,34)  | 40,5(0,34)                                       | H                      | 273 (2,4)              | 31,3 (0,24)                         |
| 5                    | hydr. Poly-1,3- butadien | NH <sub>2</sub> | 50(0,039)  | 5,6(0,039)                                       | A                      | 410 (3,6)              | 47 (0,36)                           |
| 6                    | "                        | "               | 100(0,077) | 11,2(0,077)                                      | A                      | 364 (3,2)              | 42 (0,32)                           |
| 7                    | "                        | "               | 200(0,154) | 22,5(0,154)                                      | A                      | 273 (2,4)              | 31,3 (0,24)                         |
| 8                    | "                        | "               | 250(0,192) | 28,1(0,192)                                      | A                      | 228 (2,0)              | 26,1 (0,2)                          |
| 11                   | hydr. Poly-1,3- butadien | Methyl- ester   | 50(0,018)  | 2,6(0,018)                                       | H                      | 410 (3,6)              | 47 (0,36)                           |
| 12                   | "                        | "               | 150(0,054) | 7,8(0,0)   | H                      | 315 (2,8)              | 37 (0,28)                           |
| 13                   | hydr. Poly-1,3- butadien | OH              | 100(0,030) | 4,3(0,030)                                       | A                      | 364 (3,2)              | 42 (0,32)                           |
|                      |                          |                 |            | AH-Salz 1)                                       |                        |                        | -                                   |
|                      |                          |                 |            |  |                        |                        | Überschuß an<br>Hexamethylen diamin |
| 4 *)                 | Empol 1010(R) 2) COOH    |                 | 100(0,17)  | 20,2(0,17)                                       | H                      | 463,6 (1,8)            | 10,3 g 5%                           |
| 10                   | hydr. Poly-1,3- butadien | NH <sub>2</sub> | 100(0,077) | 11,2(0,077)                                      | A                      | 463,6 (1,8)            | 10,3 g 5%                           |

\*) Vergleichsbeispiel

- 1) 1:1 Salz aus Adipinsäure und Hexamethylen diamin
- 2) Dimerfettsäure der Fa. Unilever

0083434

Tabelle 1: Einwaagen und Herstellbedingungen für die Beispiele 1 bis 14 (Fortsetzung)

| Bei-<br>spi. 1 | Sonstiges                            | Herstellbedingungen                            |                   |                          |
|----------------|--------------------------------------|--|-------------------|--------------------------|
|                |                                      | Normaldruck/N <sub>2</sub>                     | Vakuum            |                          |
| 1              | 250 mg Titan-tetratriso-<br>propylat | 1 h 270°C, 3 h 270°C<br>- 1 h 220°C, 6 h 270°C | 2 h 270°C, 1 Torr |                          |
| 2              | -                                    | "  | -                 |                          |
| 3              | -                                    |  |                   |                          |
| 5              | -                                    | 1 h 220°C, 3 h 270°C                           | -                 |                          |
| 6              | -                                    | "  | "                 | -                        |
| 7              | -                                    | "  | "                 | -                        |
| 8              | -                                    | "  | "                 | -                        |
| 11             | -                                    | "  | "                 | -                        |
| 12             | -                                    | "  | "                 | -                        |
| 13             | -                                    | 1 h 220°C, 3 h 270°C<br>- 2 h 270°C, 3 Torr    | 2 h 270°C, 3 Torr |                          |
| 4              |                                      |  |                   | 15 min 270°C, 3h 290°C   |
| 10             |                                      |  |                   | 30 min 270°C, 2,5h 290°C |

**Tabelle 2:** Zusammensetzung und Eigenschaften der elastomeren Blockcopolymide

Le A 21 317

| Tabelle 2: Zusammensetzung |          |                     |                      |                             |                       |                         |             |             |           |
|----------------------------|----------|---------------------|----------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------|-------------|-----------|
| Bsp.                       | Polyamid | hydr. Poly-1,3-dien | andere Weichsegg. 4) | $\epsilon_{\text{neu.}}$ 5) | $\epsilon_{\text{B}}$ | $E_{\text{festig-}}$ 6) | Wechsel- 7) | Knick-      | Weich- 8) |
|                            | Gew.-%   | Endgruppe Mn        | Gew.-%               | MPa                         | %                     | KJ/m <sup>2</sup>       | n           | festig-keit | OC        |
| 1 *)                       | PA-6     | 80                  | -                    | 1000                        | -                     | Poly-THF <sup>8)</sup>  | 20          | 60          | 32        |
| 2 *)                       | PA-6     | 80                  | -                    | 574                         | -                     | Empol® 2)               | 20          | 68          | 36        |
| 3 *)                       | PA-6     | 60                  | -                    | 574                         | -                     | "                       | 40          | 34          | 51        |
| 4 *)                       | PA-6     | 60                  | -                    | 574                         | -                     | "                       | 20          | 73          | 26        |
| 5                          | PA-6     | 90                  | NH <sub>2</sub>      | 1300                        | 10                    | -                       | -           | 95          | 26        |
| 6                          | PA-6     | 80                  | NH <sub>2</sub>      | 1300                        | 20                    | -                       | -           | 70          | 40        |
| 7                          | PA-6     | 60                  | NH <sub>2</sub>      | 1300                        | 40                    | -                       | -           | 29          | 55        |
| 8                          | PA-6     | 50                  | NH <sub>2</sub>      | 1300                        | 50                    | -                       | -           | 12          | n.gebr.   |
| 10                         | PA-66    | 80                  | NH <sub>2</sub>      | 1300                        | 20                    | -                       | -           | 74          | 32        |
| 11                         | PA-6     | 90                  | Methylester          | 2800                        | 10                    | -                       | -           | 96          | 25        |
| 12                         | PA-6     | 70                  | "                    | 2800                        | 30                    | -                       | -           | 58          | 47        |
| 13                         | PA-6     | 80                  | -OH                  | 3400                        | 20                    | -                       | -           | 79          | 24        |

4) = Bleifestigkeit (DIN 53 452)

5) **reversibler Dehnung:** gemessen nach einer Dehnung von 100 %

• **Kontrollkennzeichen** (DTN 53 453)

Mn ca. 1000 (Dampfdruckstose, Benzol)

2) = Dimerfettsäure der Fa. Unilever

卷之三

## \* ) Vergleichsspiele

8 ) poly-THF mit aliphat. OH-Endgruppen, W ca 1000 (dampftrocknose; Benzol)

2) = Dimerfettsäure der Fa. Uhlever

0083434

Patentansprüche

1. Elastomere Blockcopolyamide hergestellt aus

I. 1 - 80 Gew.-% hydrierten Dienpolymerisaten mit  
endständigen Carbonatester-, -OH-, -NH<sub>2</sub>-, Car-  
5 bonsäure- oder Carbonsäureestergruppen und  
einem Molekulargewicht Mn von etwa 400 - 6000  
und

II. 99 - 20 Gew.-% Polyamiden oder Polyamid-bilden-  
den Komponenten,

10 III. gegebenenfalls üblichen Zuschlagstoffen und

IV. gegebenenfalls 5 - 70 Gew.-Teilen, bezogen auf  
100 Gew.-Teile Zuschlagstoffe und Blockcopolyamid,  
füll- und/oder Verteilungsstoffen.

2. Elastomere Blockcopolyamide nach Anspruch 1, dadurch  
15 gekennzeichnet, daß sie aus 5-65 Gew.-% der Kompo-  
nente I und 95-35 Gew.-% der Komponente II herge-  
stellt wurden.

3. Blockcopolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß das Molekulargewicht Mn der Kompo-  
20 nente I etwa 500 - 4000 beträgt.

4. Blockcopolymere nach Ansprüchen 1-3, dadurch ge-  
kennzeichnet, daß die Komponente I einen Hydrierungs-  
grad bezogen auf den Dien-Anteil, von mindestens  
85 Mol-% aufweist.

5. Blockcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierungsgrad mindestens 98 Mol-% beträgt.
6. Blockcopolymere nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Hydrierungsgrad mindestens 100 Mol-% beträgt.
7. Blockcopolymere nach Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Komponente I von Carbonat-ester-, -OH-, -NH<sub>2</sub>-, Carbonsäure oder Carbonsäure-ester-Endgruppen tragenden Poly-Butadien, Isopren, Dimethylbutadien oder Chloropren ableitet.
8. Blockcopolymere nach Anspruch 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Komponente II von Lactamen mit 4-12 C-Atomen im Ring oder entsprechenden  $\omega$ -Aminocarbonsäuren oder von aliphat., alicyclischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit bis zu 12 C-Atomen und aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Dicarbonsäuren mit 2-12 C-Atomen ableitet.
9. Blockcopolyamide nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Komponente II von  $\epsilon$ -Caprolactam ableitet.
10. Verfahren zur Herstellung von Blockcopolyamide nach Ansprüchen 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente II in Gegenwart der telechen Polymeren I polykondensiert wird.



| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |   | EP 82111765.2  |
|---|--|---|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile  | Betritt Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. *)  |
| Y   | <p><u>DE - A1 - 2 725 664 (SHELL INT. RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.)</u></p> <p>* Ansprüche; Seite 7, Zeile 32 - Seite 8, Zeile 22; Seite 9, Zeilen 15-21 *</p> <p>--</p> | 1-9   | C 08 G 69/00<br>C 08 G 81/02<br>C 08 L 77/00<br>C 08 L 53/00                                   |
| Y   | <p><u>FR - A - 1 521 223 (THE INT. SYNTH. RUBBER COMP. LTD.)</u></p> <p>* Ansprüche; Beispiele 2-6 *</p> <p>--</p>   | 1-9   |  |
| D, Y  | <p><u>DE - A1 - 2 908 298 (BAYER AG)</u></p> <p>* Ansprüche; Seite 5, Zeilen 1-12 *</p> <p>--</p>  | 1-9   |  |
| D, Y  | <p><u>DE - A1 - 2 900 880 (BAYER AG)</u></p> <p>* Ansprüche; Seite 5, Zeilen 3-6; Seite 5, Zeile 20 - Seite 6, Zeile 6 *</p> <p>--</p>                                 | 1-9   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. *)   |
| P, Y  | <p><u>EP - A1 - 0 058 329 (BAYER AG)</u></p> <p>* Gesamt, insbesondere Patentansprüche 1-5 *</p> <p>-----</p>  | 1-9   | C 08 G 69/00<br>C 08 G 81/00<br>C 08 L 77/00<br>C 08 L 53/00<br>C 08 F 136/00<br>C 08 F 236/00 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.                        |  |   |  |
| Recherchenart<br>WIEN   | Abschlußdatum der Recherche<br>06-04-1983  | Prüfer<br>WEIGERSTORFER   |  |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN  |  |   |  |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet  |  | E : älteres Patentdokument, das jetzt am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist |  |
| Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie |  | D : in der Anmeldung angeführtes Dokument   |  |
| A : technologisch interessant   |  | L : aus andern Gründen angeführtes Dokument   |  |
| O : nichtschriftliche Offenbarung   |  |   |  |
| P : Zwischenliteratur   |  |   |  |
| T : der Erfindung zugrunde liegende Theorie oder Grundsätze                                       |  | & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument                           |  |